

539,209

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/054956 A1(51) 国際特許分類: C07C 51/285,
53/124, 53/126, 57/30, 63/04, B01J 31/10〒305-8565 茨城県 つくば市 東 1-1-1 中央第 5 独
立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014360

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 12 日 (12.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-365964
2002 年 12 月 18 日 (18.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区
霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 一彦
(SATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば
市 東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合
研究所内 Ibaraki (JP). 碓井 洋子 (USUI, Youko) [JP/JP];2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: カルボン酸の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a carboxylic acid, which comprises reacting an aldehyde-containing oily solution with an aqueous hydrogen peroxide solution in the presence of a catalyst comprising a polymer compound having a sulfonic acid group in a side chain thereof in a heterogeneous system. The method allows the production of a carboxylic acid under mild conditions having little adverse effect including toxicity on the environment or a human body, with simple and easy operations, without the need of the operation for removing a solvent, with good efficiency.

(57) 要約: アルデヒド油性溶液と過酸化水素水溶液とを、側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させる。このような反応方法によれば、環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい温和な条件下、反応終了後の溶媒除去操作を要することなく簡便な反応操作により効率的にカルボン酸を得ることができる。

WO 2004/054956 A1

明細書

カルボン酸の製造方法

5 技術分野

本発明は、可塑剤、潤滑剤、伝熱媒体、誘電媒体、繊維、共重合体、塗料樹脂、界面活性剤、防カビ薬、殺虫剤、接着剤等として化学工業をはじめ、各種の産業分野で幅広く用いられる有用な物質であるジエステル、ポリエステル及びポリアミドの合成における重要な中間体であるカルボン酸の製造方法に関し、更に詳しくは、アルデヒド油性溶液と過酸化水素水溶液の反応によるカルボン酸の新規な製造法に関するものである。

背景技術

アルデヒド類を酸化してカルボン酸を製造する方法としては、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン、または酸化銀等を酸化剤として用いる反応が知られている。しかしながらこれらは、毒性の高い副生物の発生、酸化剤の腐食性等の点で環境に与える負荷が大きく、工業的に優れた方法とは言い難い。

これに対して、酸素や過酸化水素は、安価で腐食性がなく、反応後の副生物は皆無または無害な水であるために環境負荷が小さく、工業的に利用するのに優れた酸化剤といえることができる。

酸素を酸化剤とするアルデヒド類からのカルボン酸生成法が知られている(非特許文献1)が、これらの方法では銀や銅の重金属触媒存在下、酸、塩基、またはベンゼンが溶媒として用いられている。また、ニッケル錯体を触媒とする酸素によるアルデヒドの酸化反応が温和な条件下で進行することも報告されている(非特許文献2)が、シクロヘキサノンやアセトン等を溶媒として用いる必要がある。

一方、過酸化水素を酸化剤とするアルデヒド類からカルボン酸を製造する方法としては、塩化メチレン溶媒中、当量のヘキサフルオロアセトンを使用する方法(非特許文献3)や、ギ酸を溶媒として用いる方法(非特許文献4)が知られている。

また、過酸化水素を酸化剤とする触媒的酸化反応を利用したカルボン酸の製造

方法としては、メタノール溶媒中、硫酸触媒28%を用いてメチルエステルを生成する方法(非特許文献5)、THF溶媒中でPhSeOOH触媒5%を用いる方法(非特許文献6)、ジオキサンを溶媒として触媒量(0.9%)のHBrを用いる方法(非特許文献7)、またTHF溶媒中でSeO₂触媒5%を用いる方法(非特許文献8)が報告されているが、
5 いずれの反応においても過酸化水素水溶液と均一相を形成する水溶性のギ酸、メタノール、THF、ジオキサン等の溶媒を使用している。

このように、非水溶性のアルデヒド類の酸化反応においては、過酸化水素水溶液にアルデヒド油性溶液を溶解させて均一溶液とするために、上記のような極性有機溶媒の使用が不可欠とされている。その結果、目的生成物であるカルボン酸
10 を単離する際に極性有機溶媒の除去手段が必要となり、反応操作や装置が煩雑となる。さらに有機溶媒自身の環境及び人体への影響・毒性も指摘されるに至っている。

[非特許文献1] *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 768-776 (1950)

[非特許文献2] *Chem. Lett.*, **1991**, 5-8

15 [非特許文献3] *Tetrahedron Lett.*, **21**, 685-688 (1980)

[非特許文献4] *Synthesis*, **21**, 295-297, (1993)

[非特許文献5] *J. Org. Chem.*, **49**, 4740-4741 (1984)

[非特許文献6] *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1967-1970, (1988)

[非特許文献7] 欧州特許明細書第 424, 242号明細書

20 [非特許文献8] *Synth. Commun.*, **30**, 4425-4434 (2000)

発明の開示

本発明は、上記のような従来技術の問題点を克服するためになされたものであって、温和な反応条件下で、カルボン酸を高収率で得ることができると共に反応
25 操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、アルデヒド類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボン酸の製造方法を提供することをその目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、極性有機溶媒中、非水性アルデヒド溶液と過酸化水素水溶液との均一溶液系で酸化反応を行う従来

の反応方法に代えて、高分子スルホン酸触媒存在下、過酸化水素水溶液と非水溶性のアルデヒド油性溶液との不均一溶液系を用いる反応を選定すると、従来の常識的な技術的知見とは異なり、対応するカルボン酸が高収率で安全かつ簡便に製造し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

5 即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) アルデヒド油性溶液と過酸化水素水溶液とを、側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させることを特徴とするカルボン酸の製造法。

10 (2) 高分子化合物が、スチレン重合体、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体及びフッ素系高分子から選ばれた少なくとも一種のポリマーであることを特徴とする上記(1)に記載のカルボン酸の製造法。

(3) アルデヒドが、下記一般式(1)



15 ((式中、Rは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の中から選ばれる一価の基を示す) で表される化合物であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のカルボン酸の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明に係る過酸化水素を用いるアルデヒド類の酸化反応によるカルボン酸の製造方法は、該酸化反応を、側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物を含む触媒の存在下、過酸化水素水溶液とアルデヒド油性溶液との不均一溶液中で行うことを特徴としている。

25 従来、液液反応においては、原料同士、あるいは原料と酸化剤、反応促進剤などの反応試薬とが相溶性を持たない場合には、反応を円滑に進めるために原料と反応試薬等とが相互に溶解する溶媒を用いて、両者の均一な溶液を予め調製し、しかる後反応させるプロセスが選択率、収率などの点で有利であるとされていた。

アルデヒド類と過酸化水素との反応によるカルボン酸の合成反応においても、前記したように、この発想が踏襲され、酸触媒の存在下、極性溶媒を用いてアルデヒド油性溶液と過酸化水素との均一溶液を反応させてカルボン酸類を製造する

プロセスが採られている。

本発明者らは、かかる酸化反応を更に効率的にかつ環境・人体の保護の観点から、種々様々な研究・実験、理論的考察を模索した結果、この過酸化水素を酸化剤とするアルデヒド類の酸化反応は、従来の技術常識とは異なり、均一溶液系ではなく、アルデヒド油性溶液と過酸化水素水溶液との不均一溶液系で、かつ側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物を含む触媒の存在下で反応を行った場合には、カルボン酸の収率が著しく向上し、しかも環境負荷の軽減に著しく貢献することを知見した。このような知見は従来の技術常識では到底予期できるものではなく、本発明者の弛まぬ実験研究の積み重ねによってはじめて見いだされた特異的な現象である。

本発明方法で用いる原料としては、従来公知の一般的なアルデヒド類を使用することができ、特に制限されるものではないが、下記一般式（１）で表されるアルデヒド類が好ましく用いられる。



（式中、Rは前記と同じ）

Rがアルキル基の場合、そのアルキル基の炭素数は3～22、好ましくは5～18である。このアルキル基の具体例としては、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。Rがシクロアルキル基の場合、そのシクロアルキル基の炭素数は5～12、好ましくは5～8である。このシクロアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。Rがアリール基の場合、そのアリール基の炭素数は6～14、好ましくは6～10である。このアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。Rがアラルキル基の場合、そのアラルキル基の炭素数は7～15、好ましくは7～11である。このアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。これらRがアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の何れの場合にあっても、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、トリメチルシリル基、ヒドロキシ基等の置換基で更に置換されていても良い。また、分子内にホルミル基とオレフィンが共存する場合には、ホルミル基が選択的に酸化されたオレフィ

ンカルボン酸類が得られる。

本発明で好ましく使用されるアルデヒド類の具体例としては、たとえばオクチルアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、2-フェニルプロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、*p*-アニスアルデヒド、10-ウンデセンアルデヒド等が挙げられる。

本発明においては、上記したように、温和な反応条件下で、アルデヒド類からカルボン酸を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、アルデヒド類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボン酸の製造方法を提供することをその目的としていることから、アルデヒドの油性溶液としては、アルデヒドそれ自体の油性溶液の他、水と相溶のない炭化水素などの非極性溶媒中に溶解させたアルデヒドの油性溶媒溶液が挙げられるが、前記した環境負荷の軽減や溶媒除去操作の観点からみて、アルデヒドそれ自体の油性溶液を用いることが最も望ましい。

本発明方法で用いる酸化剤は、過酸化水素であり、実施に当たってはその水溶液の形態で用いられる。過酸化水素水溶液の濃度は、その濃度に応じてアルデヒドの酸化反応は生起するので、特に制限はないが、一般的には1~80重量%、好ましくは30~60重量%の範囲から選ばれる。

また、過酸化水素水溶液の使用量にも制限はないが、一般的にはアルデヒド類に対して1.0~10.0当量、好ましくは1.0~1.2当量の範囲から選ばれる。

本発明方法で用いる触媒は、側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物を主体とするものである。本発明の反応は、このような触媒としてスルホン酸基が側鎖に結合した高分子化合物を用いることにより、反応が著しく促進される。

スルホン酸基を側鎖に結合する高分子化合物は、その高分子部分の構造が異なるものであっても触媒として効果を発揮するが、水および有機物に不溶性な高分子化合物、たとえばスチレン重合体、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体、またはフッ素系高分子の側鎖にスルホン酸基が結合したものが好ましく使用される。このようなスルホン酸基が側鎖に結合する高分子化合物としては、スチレン

重合体系では、例えば、Daiaion PK228（三菱化成工業株式会社製）、スチレンー
ジビニルベンゼン共重合体系では、Amberlyst 15（オルガノ株式会社製）、MSC-1
（ムロマチテクノス株式会社製）、またフッ素系樹脂では、Nafion NR50（Du Pont
社製）、Nafion SAC13（Du Pont社製）等の市販品を例示することができる。

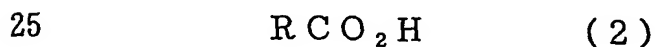
- 5 触媒として用いられるこれらスルホン酸基が側鎖に結合した高分子化合物の使用
量については、量を増すほど反応が促進されるため、スルホン酸基とアルデヒ
ドのホルミル基の当量比でスルホン酸基を大過剰に用いることができる。しかし、
反応温度にも依存するが、ホルミル基に対するスルホン酸基の当量が0.0001－0.2
当量、好ましくは0.01－0.1当量であっても、比較的短時間に高収率を達成するこ
10 とが可能である。

本発明の製造方法で用いる触媒は、前記したスルホン酸基が側鎖に結合した高
分子化合物を主体とするものであるが、必要に応じ、酢酸、リン酸、リン酸塩、
硫酸塩、硫酸水素塩、アンモニウム塩等の補助触媒等を使用することも可能であ
る。

- 15 本発明方法の反応条件には、特に制約ないが、通常、反応は30～120℃、好まし
くは50～100℃の範囲で行われる。反応圧力は常圧、加圧、減圧のいずれでも良い
が、常圧で行うことが好ましい。

- また、本発明の製造方法においては、反応系中で過酸化水素水溶液とアルデヒ
ド類とが不均一溶液を形成する方法であれば、原料、酸化剤及び触媒の添加順序
20 や反応態様に特に制限はないが、通常、触媒を混合した過酸化水素水溶液にアル
デヒド類を添加し、あらかじめ3者の不均一混合物を形成しておき、ついでこれ
らを攪拌しながら反応させる方法が採られる。

本発明の製造方法においては、前記した特有な酸化反応プロセスを採ることに
より、一般式（1）で表されるアルデヒド類からこれに対応する



（式中、Rは前記と同じ）などのカルボン酸を高収率で得ることができる。

本発明方法で得られるカルボン酸の具体例としては、例えば、オクタン酸、3-
フェニルプロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、トリメチル酢酸、2-フェニルプロ
ピオン酸、安息香酸、*p*-トルイル酸、*p*-アニス酸、10-ウンデセン酸等が挙げられ

る。この中でも、オクタン酸、3-フェニルプロピオン酸、2-エチルヘキサン酸等が好ましく合成される。

5 本発明方法においては、前記反応終了後、生成したカルボン酸を含む混合液を濃縮後、再結晶や蒸留、昇華等の通常の方法によって分離精製することより、高収率、高選択率で目的とするカルボン酸を得ることができる。また、触媒の分離は、反応液の濾過、もしくはデカンテーションのようなそれに類する操作により容易に達成され、回収触媒は水で洗浄することによりそのまま繰り返し使用することが可能である。

実施例

10 本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

15 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) およびオクチルアルデヒド(1.6 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、オクタン酸の収率は93%であった。

実施例 2

20 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) およびオクチルアルデヒド(1.6 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、オクタン酸の収率は93%であった。反応溶液からNafion NR50をろ別し、5 mLの水で5回洗浄した後、オクチルアルデヒド(1.6 mL, 10 mmol) および30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) を加え、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、92%の収率でオクタン酸が生成していることがわかった。

比較例 1

25 オクチルアルデヒド(1.6 mL, 10 mmol) と30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) が均一相をなすようにジオキサン(10 mL) を溶媒として用い、触媒を使用せずに90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、オクタン酸の収率は30%であった。

比較例 2

オクチルアルデヒドと過酸化水素水溶液が均一相をなすように、あらかじめジオキサン(10 mL)を加えた以外は実施例 1 と同じ条件で反応を行った結果、オクタン酸の収率は49%であった。

実施例 3

- 5 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) および3-フェニルプロピオンアルデヒド(1.3 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、3-フェニルプロピオン酸の収率は92%であった。

実施例 4

- 10 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) および2-エチルヘキシルアルデヒド(1.6 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、2-エチルヘキサン酸の収率は65%であった。

実施例 5

- 15 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) およびトリメチルアセトアルデヒド(1.1 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、トリメチル酢酸の収率は32%であった。

実施例 6

- 20 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) および2-フェニルプロピオンアルデヒド(1.3 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、2-フェニルプロピオン酸の収率は10%であった。

実施例 7

- 25 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) およびベンズアルデヒド(1.0 mL, 10 mmol) を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、安息香酸の収率は82%であった。

実施例 8

Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) および *p*-トル

アルデヒド(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、*p*-トルイル酸の収率は42%であった。

実施例 9

5 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) および *p*-アニスアルデヒド(1.2 mL, 10 mmol)を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、*p*-アニス酸の収率は4%であった。

実施例 10

10 Nafion NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 11 mmol) および10-ウンデセンアルデヒド(2.1 mL, 10 mmol)を混合し、90°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、GLCを測定したところ、10-ウンデセン酸の収率は90%であった。

産業上の利用可能性

15 本発明の製造方法によれば、種々の有機化合物の中間体として幅広く用いられる有用なカルボン酸類を、温和な条件下で、かつ高収率で得ることができる。また、本発明方法は、有機溶媒、酸および塩基を使用しないため、反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作等を不要とすると共に、触媒の回収および再使用が可能であり、環境や人体への影響・毒性がきわめて小さく、環境に対する負荷を軽減する効果も有し、安全かつ簡便で効率的にカルボン酸類を得ることができる。

請求の範囲

1. アルデヒド油性溶液と過酸化水素水溶液とを、側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させることを特徴とするカルボン酸の製造法。

2. 高分子化合物が、スチレン重合体、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体及びフッ素系高分子から選ばれた少なくとも一種のポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のカルボン酸の製造法。

3. アルデヒドが、下記一般式(1)



(式中、Rは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の中から選ばれる一価の基を示す) で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のカルボン酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C51/285, C07C53/124, C07C53/126, C07C57/30, C07C63/04,
B01J31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C51/285, C07C53/00-65/42, B01J31/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 320346 A2 (RHONE-POULENC CHIMIE), 14 June, 1989 (14.06.89), Claims & US 4950809 A & JP 1-190645 A	1-3
A	EP 21525 A1 (INTEROX), 07 January, 1981 (07.01.81), Claims & US 4353832 A & JP 56-15237 A	1-3
A	JP 61-118343 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 05 June, 1986 (05.06.86), Claims (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 January, 2004 (15.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14360

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 48-417 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 January, 1973 (06.01.73), Claims (Family: none)	1-3
P,A	JP 2003-12633 A (Japan Science and Technology Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C51/285, C07C53/124, C07C53/126,
C07C57/30, C07C63/04, B01J31/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C51/285, C07C53/00-65/42,
B01J31/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 320346 A2 (RHONE-POULENC CHIMIE) 1989. 06. 14, Claims & US 495 0809 A & JP 1-190645 A	1-3
A	EP 21525 A1 (INTEROX) 1981. 01. 07, Claims & US 4353832 A & JP 56-15237 A	1-3
A	JP 61-118343 A (工業技術院長) 1986. 06. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 48-417 A(住友化学工業株式会社)1973. 01. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3
PA	JP 2003-12633 A(科学技術振興事業団)2003. 01. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3